

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 439 798

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 30596

(54) Nouveaux copolymères utilisables en cosmétique, notamment dans des laques et lotions de mises en plis.

(51) Classification internationale. (Int. Cl 3) C 08 F 218/08; A 61 K 7/09, 7/11.

(22) Date de dépôt 27 octobre 1978, à 15 h 12 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 21 du 23-5-1980.

(71) Déposant : L'OREAL. Société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Nony, Conseil en Brevets d'Invention, 29, rue Cambacères,
75008 Paris.

La présente invention se rapporte à de nouveaux copolymères utilisables en particulier en cosmétique et notamment dans des laques et lotions de mises en plis.

Parmi les nombreux copolymères utilisés de façon conventionnelle en cosmétique et en particulier dans les laques et lotions de mises en plis, on peut citer les copolymères d'acétate de vinyle et d'acide crotonique, les copolymères d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'un ester vinylique ou allylique tel que le stéarate de vinyle ou le stéarate d'allyle.

On a depuis longtemps cherché à améliorer les propriétés de ces copolymères sans toutefois obtenir de résultats vraiment significatifs quant à l'amélioration du pouvoir laquant et du toucher.

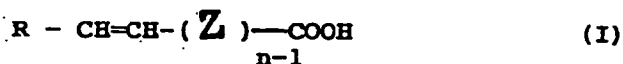
En particulier, il n'a pas été possible d'augmenter la dureté de ces copolymères tout en maintenant leurs autres propriétés cosmétiques.

En effet, lorsque l'on s'efforce d'en améliorer la dureté, les copolymères ont le plus souvent tendance à être cassants et à conduire de la sorte à la formation de pellicules dont la présence est jugée inesthétique par les utilisatrices.

On a constaté que l'on pouvait remédier à ces inconvénients et obtenir des copolymères présentant un bon pouvoir laquant et un toucher agréable lorsque ceux-ci contenaient des motifs d'un ester vinylique ou allylique d'un acide carboxylique α -cyclique.

La présente invention a pour objet de nouveaux copolymères utilisables en particulier en cosmétique et comportant des motifs résultant de la copolymérisation :

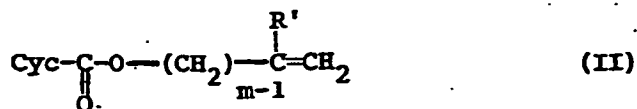
- (1) d'acétate de vinyle
- (2) d'au moins un acide carboxylique insaturé correspondant à la formule :



dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, n est 1 ou 2,
- et Z représente un radical divalent pris dans le groupe constitué par : $-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$ et $-CH_2-O-(CH_2)_2-$,
- et (3) d'au moins un ester vinylique, allylique ou méthal-

lylique d'un acide carboxylique α -cyclique correspondant à la formule suivante :



dans laquelle :

m est 1 ou 2,

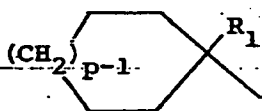
R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

et Cyc représente un radical mono ou poly-cyclique, saturé ou insaturé, tel que par exemple :

(i) un radical de formule :



(ii) un radical de formule :

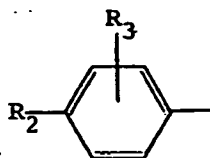


dans laquelle :

R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

et p est 1 ou 2,

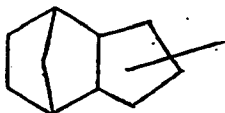
(iii) un radical de formule :



dans laquelle :

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyl, éthyl, tert-butyl, éthoxy, butoxy ou dodécoxy et R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical alkoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

et (iv) un radical de formule :



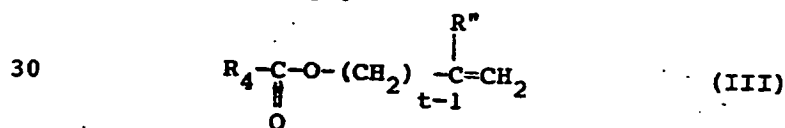
Selon l'invention, les copolymères contiennent de 10 à 91 % et de préférence de 36 à 84 % en poids d'acétate de vinyle, de 3 à 20 % et de préférence de 6 à 12 % en poids d'au moins un acide carboxylique insaturé de formule (I) et de 4 à 50 % et de préférence de 6 à 40 % en poids d'au moins un ester vinylique, allylique ou méthallylique de formule (II).

Parmi les acides carboxyliques insaturés de formule (I) on peut en particulier citer : l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide allyloxypropionique et l'acide vinylacétique. Selon un mode particulier de réalisation, on utilise de préférence l'acide crotonique.

Parmi les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques de formule (II), on peut en particulier citer : les esters vinyliques, allyliques et méthallyliques de l'acide adamantane carboxylique-1, cyclohexane carboxylique, cyclopentane carboxylique, benzoïque, tert-butyl-4 benzoïque-1, cyclopentane méthyl-1 carboxylique-1, cyclohexane méthyl-1 carboxylique-1, tricyclo-[5.2.1.0.^{2,6}] décane carboxylique-3 et tricyclo-[5.2.1.0.^{2,6}] décane carboxylique-4, ces deux derniers acides étant vendus par la Société HOECHST sous la dénomination commerciale de TCD Carboxylic Acide S.

Selon une variante, les copolymères peuvent également contenir des motifs d'au moins un autre monomère et dans ce cas ceux-ci sont présents à raison de 2 à 40 % et de préférence de 4 à 30 % en poids.

Dans ce cas, cet autre monomère est de préférence un ester vinylique, allylique ou méthallylique correspondant à la formule suivante :



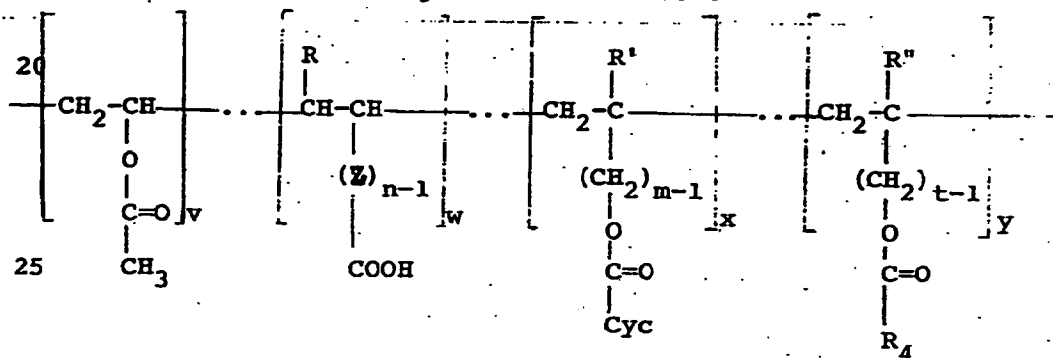
dans laquelle :

t est 1 ou 2,

R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, et R₄ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 2 à 21 atomes de carbone.

Parmi les esters de formule (III) on peut en particulier citer : les esters vinyliques, allyliques et méthallyliques de l'acide propionique, butyrique, pivalique, hexanoïque, octanoïque, décanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéa-

Les copolymères selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale suivante :



30 Cyc, R, R', R'', R₄, Z, m, n, et t ont les mêmes significations que ci-dessus.

w représentant de 3 à 20% et de préférence de 6 à 12% en 35 poids,

et y représentant de 0 à 40% et de préférence de 4. à 30% en poids,

40 $v + w + x + y$ étant égal à 100%.

De façon générale les copolymères selon l'invention ont un poids moléculaire moyen pouvant être compris entre 5.000 et 60.000 et plus particulièrement entre 10.000 et 45.000, ces poids moléculaires étant des poids moléculaires moyens en nombre déterminés par osmométrie.

La présente invention a également pour objet le procédé de préparation des copolymères tels que définis ci-dessus.

Ces copolymères peuvent être obtenus par les méthodes classiques de polymérisation c'est-à-dire soit en solution dans un solvant, soit en masse, soit encore en suspension dans un liquide inerte ou en émulsion.

Selon un mode de réalisation préférée, la réaction de polymérisation est effectuée en suspension dans l'eau en présence d'un colloïde protecteur ou agent de suspension comme par exemple l'alcool polyvinylique, l'acide polyacrylique réticulé, le produit connu sous la dénomination commerciale de Cellosize WP-09 ce qui permet d'obtenir en fin de réaction le polymère sous forme de perles.

Parmi les initiateurs de copolymérisation qui peuvent être utilisés dans le procédé de polymérisation, on peut en particulier citer : le peroxyde de benzoyle, l'azobisisobutyronitrile, l'éthyl-2 perhexanoate de tertiobutyle, le perpivalate de tertiobutyle, et en particulier le peroxydicarbonate de bis(4-tert-butyl cyclohexyle), etc..., ces initiateurs étant utilisés soit seuls, soit en mélange.

La quantité de l'initiateur est généralement comprise entre 0,1 et 6 % par rapport au poids total des monomères mis à copolymériser.

La réaction de copolymérisation est de préférence effectuée à une température comprise entre 45 et 100°C et plus particulièrement à la température de reflux du mélange réactionnel.

Le temps de réaction est de préférence compris entre 6 et 24 heures.

La présente invention a en outre pour objet les compositions cosmétiques contenant en tant que résine au moins un copolymère selon l'invention, ces compositions se présentant de préférence sous forme de lotions de mises en plis ou de laques aérosols.

Selon l'invention les compositions cosmétiques contiennent de 0,5 à 10 % en poids d'au moins un copolymère tel que défini ci-dessus.

5 Les lotions de mises en plis selon l'invention se présentent sous forme de solutions aqueuses ou hydroalcooliques contenant de 20 à 70 % en poids d'alcool et ont une concentration en copolymère comprise de préférence entre 1 et 3 % en poids.

10 Les alcools généralement utilisés pour la réalisation de telles lotions de mises en plis sont de préférence des alcools aliphatiques inférieurs à bas poids moléculaire tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

15 Les laques aérosols pour cheveux selon l'invention sont obtenues par mise en solution dans un alcool d'au moins un copolymère tel que défini précédemment, cette solution étant placée dans une bombe pressurisée ou non.

Selon cette forme de réalisation le copolymère est de préférence utilisé dans une proportion comprise entre 0,7 et 8 % en poids.

20 Les laques aérosols peuvent également contenir un tiers solvant qui peut être présent dans une proportion comprise entre 3 et 35 % en poids.

25 Parmi ces tiers solvants on peut en particulier citer le chlorure de méthylène, le trichloroéthane, le chlorure d'éthyle, l'acétone, l'acétate d'éthyle et le dichlorodifluoroéthane.

Dans les laques aérosols selon l'invention, l'alcool qui peut être également soit l'éthanol, soit l'isopropanol, est généralement présent en une proportion comprise entre 5 et 80 % et de préférence entre 6 et 70 % en poids.

30 Comme agent propulseur pour les laques aérosols on peut en particulier utiliser des hydrocarbures fluorochlorés soit seuls, soit en mélange entre eux et notamment ceux connus sous les dénominations commerciales de "Fréon" et en particulier les "Fréons 11, 12, 22, 133A et 142b".

35 On peut également utiliser comme agent propulseur de l'anhydride carbonique, du protoxyde d'azote (N_2O), du diméthyl-éther, des hydrocarbures tels que le propane, le butane et l'isobutane, ces propulseurs étant utilisés soit seuls soit en mélange entre eux ou avec un ou plusieurs "Fréon" tels qu'énumérés ci-dessus.

40

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir divers ingrédients généralement utilisés dans ce type de compositions tels que des plastifiants, des agents brillantants, des parfums, des colorants, des agents restructurants et des tensio-actifs anioniques, cationiques ou non-ioniques.

Selon une forme préférée de l'invention les copolymères, tels que définis ci-dessus, sont utilisés dans les compositions cosmétiques sous forme neutralisée à l'aide d'une base minérale ou organique prise notamment dans le groupe constitué par : la soude, la potasse, l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine, la diisopropanolamine, la tri(hydroxy-2) propyl-1 amine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 et l'amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3, ladite neutralisation pouvant être totale ou partielle.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va maintenant décrire à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif plusieurs exemples de préparation de copolymères ainsi que plusieurs exemples de compositions cosmétiques sous forme de lotions de mises en plis ou de laques aérosols.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE 1 :

Dans un ballon de 2 litres muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote, on introduit 160 g d'acétate de vinyle, 20 g d'acide crotonique, 20 g de tert-butyl-4 benzoate de vinyle, 3,6 g de peroxydicarbonate de bis(4-tert-butyl cyclohexyle) vendu par la Société AKZO sous la dénomination commerciale de "Perkadox-16" et 600 g d'eau contenant 1,2 % de Cellosize WP-09. Le mélange réactionnel est alors chauffé pendant 8 heures au reflux.

Après la fin de la réaction de copolymérisation, on distille l'acétate de vinyle restant, on filtre et on lave les perles obtenues.

Après avoir séché le polymère sous pression réduite, celui-ci présente un indice d'acide (I.A. de 64) et une viscosité de 2,77cPo mesurée en solution à 5 % dans le diméthylformamide (D.M.F.) à 34,6°C.

Selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1 ci-dessus, on a également préparé les copolymères du tableau I suivant :

TABLEAU I

MONOMERES	EX	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1) Acétate de vinyle		75	80	80	80	80	80	80	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	65	70	70
2) Acide crotonique		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3) Benzoate de vinyle		5							10												
Benzoate d'allyle			10							10											
t-butyl-4 benzoate de vinyle										10									25	10	
Cyclohexane carboxylate de vinyle				10										10							
Cyclopentane carboxylate de vinyle					10										10						
Adamantane carboxylate-1 de vinyle						10										10					
Méthyl-1 cyclopentane carboxylate-1 de vinyle							10											10			
Méthyl-1 cyclohexane carboxylate de vinyle								10											10		
Tricyclo /5.2.1.0.2.6.7 décano-3(4) carboxylate de vinyle																					10
4) Stéarate de vinyle		10									10	10	10	10	10	10	10	10			10
Versatate de vinyle										10	10	10									
Stéarate d'allyle																					10
Indice d'Acide		64		70		64	65	67	63	62	62	65	66	64	63	65	63	62	68	64	65
Viscosité (5% en solution dans le DMF à 34,6°C)		2,98;2,56;2,8 : 2,4 : 2,9 : 2,8 : 2,6 : 2,83;2,07;2,45;3,26;2,7 : 2,63;2,7 : 2,9 : 2,7 : 2,63;2,6 : 2,3 : 3,0																			

EXEMPLES DE COMPOSITIONSEXEMPLE A

On prépare selon l'invention une laque aérosol en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 5 - Copolymère préparé selon l'exemple 1..... 7,6 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 q.s.p..... pH = 7
- Ethanol q.s.p. 100 g
22 g de la composition ainsi obtenue sont alors conditionnés dans une bombe aérosol avec 78 g d'un mélange de Fréon
10 11/Fréon 12 (61,5/38,5).

Après application de cette laque sur les cheveux on constate que la chevelure a une excellente tenue ainsi qu'un toucher agréable et que par ailleurs il ne se produit aucun poudrage dans le temps.

15 EXEMPLE B

On prépare une laque aérosol selon l'invention en conditionnant dans une bombe aérosol les ingrédients suivants :

- Copolymère préparé selon l'exemple 4..... 2 g
- Ethanol..... 40 g
20 - Chlorure de méthylène..... 20 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 q.s.p..... pH = 7
- Propulseur : mélange 35% propane/65% butane.. 40 g

Dans cet exemple, le copolymère préparé selon l'exemple 4 peut être avantageusement remplacé par une quantité équivalente d'un des copolymères préparés selon les exemples 5 à 8 et
25 14 à 21.

EXEMPLE C

On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 30 - Copolymère préparé selon l'exemple 9..... 2 g
- Ethanol..... 45 g
- Parfum..... 0,1 g
- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p..... pH = 7
- Eau q.s.p 100 g

35 Après application de 30 cm³ de cette lotion de mise en plis sur une chevelure, les cheveux sont enroulés sur des rouleaux de mises en plis puis l'on procède au séchage. On constate que la mise en plis a une excellente tenue ce qui dénote un bon pouvoir laquant et que par ailleurs il ne se produit aucun poudrage dans le temps.
40

Dans cet exemple, le copolymère préparé selon l'exemple 9 peut être avantageusement remplacé par une quantité équivalente d'un des copolymères préparés selon les exemples 10 à 13.

EXEMPLE D

5 On prépare une laque aérosol en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Copolymère préparé selon l'exemple 20..... 3 g
- Ethanol..... 60 g
- Propulseur : mélange 35% propane/65% butane.. 37 g

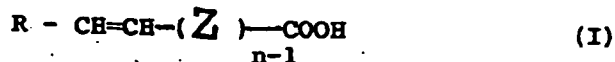
10 Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 20 peut être remplacé par le polymère selon l'exemple 21.

REVENDICATIONS

1. Copolymères caractérisés par le fait qu'ils comportent des motifs résultant de la copolymérisation :

(1) d'acétate de vinyle

5 (2) d'au moins un acide carboxylique insaturé correspondant à la formule :

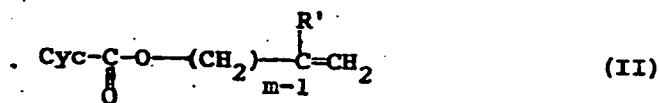


dans laquelle :

10 R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, n est 1 ou 2,

et Z représente un radical divalent pris dans le groupe constitué par : $-CH_2-$, $-CH_2-O-CH_2-$ et $-CH_2-O-(CH_2)_2-$,

et (3) d'au moins un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α -cyclique correspondant à la
15 formule suivante :



20 dans laquelle :

m est 1 ou 2,

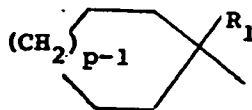
R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, et Cyc représente un radical mono ou poly-cyclique, saturé

25 ou insaturé, et notamment :

(i) un radical de formule :



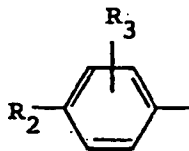
30 (ii) un radical de formule :



35 dans laquelle :

R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, et p est 1 ou 2,

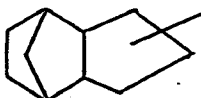
(iii) un radical de formule :



dans laquelle :

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyl, éthyl, tert-butyl, éthoxy, butoxy ou dodécoxy,

et R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical alkoxy de 1 à 4 atomes de carbone, et (iv) un radical de formule :



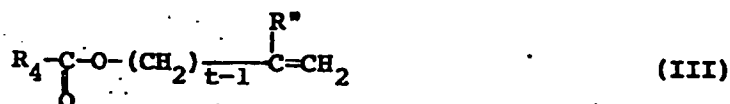
15

2. Copolymères, selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils contiennent de 10 à 91 % et de préférence de 36 à 84 % en poids d'acétate de vinyle, de 3 à 20 % et de préférence de 6 à 12 % en poids d'au moins un acide carboxylique insaturé, et de 4 à 60 % et de préférence de 6 à 40 % en poids d'au moins un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α-cyclique.

3. Copolymères, selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait que l'acide carboxylique insaturé est pris dans le groupe constitué par : l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide allyloxypropionique et l'acide vinylacétique.

4. Copolymères, selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait que l'ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α-cyclique est pris dans le groupe constitué par les esters vinyliques, allyliques et méthallyliques de l'acide adamantane carboxylique-1, cyclohexane carboxylique, cyclopentane carboxylique, benzoïque, tert-butyl-4 benzoïque-1, cyclopentane méthyl-1 carboxylique-1, cyclohexane méthyl-1 carboxylique-1, Tricyclo- $\left[5.2.1.0^{2,6}\right]$ décane carboxylique-3 et Tricyclo- $\left[5.2.1.0^{2,6}\right]$ décane carboxylique-4.

5. Copolymères, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils comportent en outre des motifs d'au moins un ester vinylique, allylique ou méthallylique correspondant à la formule suivante :



dans laquelle :

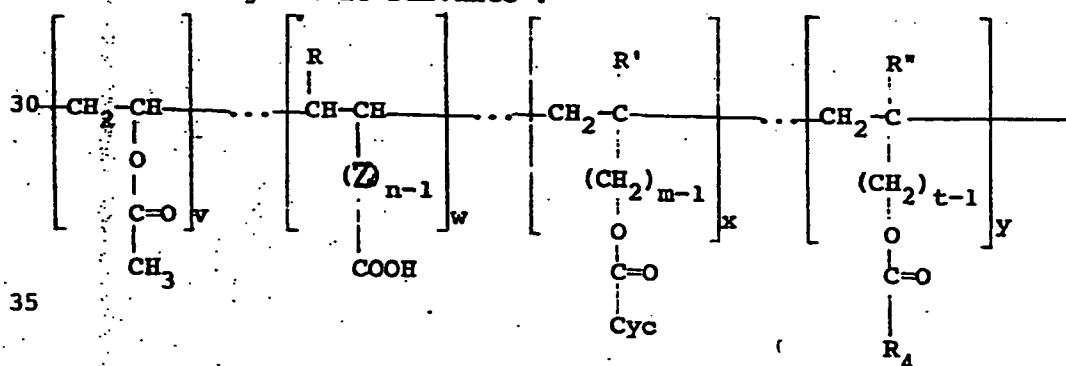
5 t est 1 ou 2,

R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
et R₄ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé
ou insaturé, ayant de 2 à 21 atomes de carbone.

6. Copolymères, selon la revendication 5, caractérisés
10 par le fait que l'ester vinylique, allylique ou méthallylique est
pris dans le groupe constitué par les esters vinyliques, ally-
liques et méthallyliques de l'acide propionique, butyrique,
pivalique, hexanoïque, octanoïque, décanoïque, laurique, myris-
tique, palmitique, stéarique, isostéarique, béhénique, éthyl-2
15 hexanoïque, diméthyl-2,2 pentanoïque, diméthyl-2,2 hexanoïque,
diméthyl-2,2 octanoïque, diméthyl-2,2 décanoïque, tetraméthyl-
2,2,4,4 valérique, isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrique, méthyl-2
éthyl-2 heptanoïque, méthyl-2 propyl-2 hexanoïque, méthyl-2 iso-
propyl-2 hexanoïque, triméthyl-3,5,5 hexanoïque, leurs isomères
20 et les mélanges de ces dits acides.

7. Copolymères, selon l'une quelconque des revendi-
cations 5 et 6, caractérisés par le fait qu'ils contiennent de 2
à 40 % et de préférence de 4 à 30 % en poids d'au moins un ester
vinylique, allylique ou méthallylique de Formule (III).

25 8. Copolymères, selon l'une quelconque des revendi-
cations précédentes, caractérisés par le fait qu'ils répondent à
la formule générale suivante :



dans laquelle :

Cyc, R, R', R'', R₄, Z, m, n et t ont les mêmes signifi-
40 cations que celles données aux revendications 1 et 5.

- v représentant de 10 à 91 % et de préférence de 36 à 84 %
en poids,
w représentant de 3 à 20 % et de préférence de 6 à 12 %
en poids,
5 x représentant de 4 à 60 % et de préférence de 6 à 40 %
en poids,
et y représentant de 0 à 40 % et de préférence de 4 à 30 %
en poids,
v + w + x + y étant égal à 100 %.
- 10 9. Copolymères, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire moyen compris entre 5.000 et 60.000 et de préférence entre 10.000 et 45.000, ces poids moléculaires étant des poids moléculaires moyens en nombre déterminés par osmométrie.
- 15 10. Procédé de préparation de copolymères, selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il consiste à copolymériser en solution, en masse ou en suspension les monomères constitutifs du polymère en présence d'un initiateur de polymérisation présent en une quantité comprise
20 entre 0,1 et 6 % par rapport au poids total des monomères mis à réagir.
11. Procédé, selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la polymérisation est effectuée en suspension dans l'eau en présence d'un colloïde protecteur, l'initiateur de
25 polymérisation étant le peroxydicarbonate de bis (4-tert-butyl cyclohexyle).
12. Procédé, selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé par le fait que la réaction de polymérisation est effectuée à une température comprise entre 45 et 100°C
30 pendant un temps compris entre 6 et 24 heures.
13. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou obtenu selon l'une quelconque des revendications 10 à 12.
- 35 14. Composition, selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,5 à 10 % en poids de copolymère.
15. Composition, selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, caractérisée par le fait qu'elle se présente
40 sous forme d'une solution aqueuse ou hydroalcoolique, la con-